



EFEITO DA ADIÇÃO DE MICROSSÍLICA NA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO DE REFRAATÁRIO ALUMINOSO

Camila Valentina Ribeiro Portilho,
Adriano Alves Rabelo

Agência financiadora: FAPESPA

Eixo Temático: Engenharias/Materiais não metálicos

1. INTRODUÇÃO

Entre os diversos segmentos industriais, a siderurgia tem sido o principal consumidor de refratários. Estudando-se a demanda de refratários por esse setor, verifica-se que as mudanças nos processos siderúrgicos influenciaram o perfil da demanda desses produtos. A tendência observada passou a ser para refratários de melhor qualidade, exigindo-se maior conteúdo tecnológico. Nesse contexto, o projeto da microestrutura tem um papel relevante. Material refratário é definido como sendo um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas [1,2].

Refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ apresentam excelentes propriedades, a ZrO_2 quando adicionada melhora eminentemente as propriedades citadas acima, principalmente no que tange a tenacidade a fratura. Embora esse refratário apresente excelentes propriedades tecnológicas quando comparados aos de alumina, esses sofrem certas limitações devido apresentarem uma baixa resistência ao choque térmico. No entanto, sabe-se que a adição de microsilica ao refratário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ resulta em uma melhoria significativa de suas propriedades tecnológicas, pois a sílica tem menor ponto de fusão em relação à alumina, podendo, com isso, haver formação de fase vítrea. Tal fase tende melhorar a densificação através de sinterização em fase líquida, bem como conferir aumento da resistência mecânica desses materiais [3,4].

Deste modo, neste trabalho adicionou-se teores variados de microsilica ao refratário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, no intuito de melhorar propriedades mecânicas, tecnológicas, bem como a resistência ao choque térmico. Além de microsilica, inseriu-se também agregado de alumina eletrofundida, com objetivo de aumentar a resistência à propagação de trincas, pois se sabe que a inserção de uma segunda fase ao material parece ser o método mais eficiente [5].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas empregadas foram: alumina calcinada com pureza (APC-G), zircônia monoclinica, microsilica e agregado de alumina eletrofundida. Os pós foram moídos em recipiente de polietileno no moinho de jarros por 3 h em suspensão de álcool isopropílico, para melhor homogeneização, utilizando-se 1,0% do ligante PVB (Butvar B-98) e 0,5% do lubrificante ácido oléico.

As composições foram secas, peneiradas em peneiras de abertura de 100 mesh, proporcionadas, e em seguida conformados em amostras de 60 x 20 x 6 mm por prensagem uniaxial a 61 MPa de tensão. Foram confeccionados 5 corpos de prova para cada composição e os mesmos foram secos em estufa a 105 °C por 24h. Posteriormente seguiu-se com calcinação a 300 °C por 2h, e sinterização a 1600 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras obtidas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, retração linear de queima, porosidade aparente e absorção de água utilizando-se o método de Arquimedes. Foi feito ensaio de choque térmico a 1000°C, a fim de verificar a resistência com a adição da microsilica. Amostras de cada composição foram selecionadas para análise micrográfica por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 1. Formulações dos corpos de prova utilizadas

ID	Al_2O_3 (%)	ZrO_2 (%)	SiO_2 (%)	Agregado(%)
F0-SM	75	5	-	20
F1-M	60	5	15	20

F2-M	50	5	25	20
F3-M	40	5	35	20
F4-M	25	5	50	20

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos através do ensaio de Arquimedes estão expressos na Tabela 2. Estes demonstram as propriedades tecnológicas de Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA) e retração linear de queima (RLq). Os dados Tabelados são médias obtidas após tratamento estatístico dos resultados individuais dos corpos de prova submetidos à sinterização nas diferentes temperaturas.

Tabela 2. Resultados obtidos após sinterização e propriedades tecnológicas

Teor de SiO ₂	AA(%)	PA (%)	DA (g/cm ³)	RLq (%)
0% (F0)	6,1	18,9	3,3	4,5
15% (F1)	12,7	30,3	2,7	0,8
25% (F2)	13,6	29,9	2,5	0,7
35% (F3)	9,9	22,1	2,5	2,1
50% (F4)	0,7	1,7	2,6	12,5

Em uma análise dos resultados obtidos, é necessária uma atenção especial para a formulação F0 e F4, essas formulações chamam a atenção devido uma diminuição significativa nos teores de absorção de água e de porosidade aparente, quando comparados os resultados das outras formulações. A formulação F1 que não possui adição de microssilica, as fases predominantes deste tipo de refratário são coríndon e zircônia monoclinica, que quando sinterizados a 1600 °C formam um compósito de alta densificação e elevada resistência à fratura, isso é atribuído devido à formação de microtrincamento das partículas na matriz e o mecanismo de reforço de partículas devido a zircônia se depositar nos pontos triplos dos grãos. Já na formulação F4 temos uma grande formação de fase vítrea, onde essa fase vítrea durante a sinterização se tornou fase líquida o que acarretou em uma sinterização na presença de líquido, que torna a densificação do refratário ainda melhor, isso explica valores tão baixos de AA, além de que a PA é diretamente influenciada quando se tem presença de fase líquida na sinterização, onde que nestes casos a porosidade é reduzida drasticamente. Como nesta formulação houve uma maior quantidade de fase vítrea formada, teve o aumento da interligação entre os grãos, tanto maiores quanto menores, o que ocasionou uma microestrutura mais coesa, de menor porosidade e densidades.

A incorporação de Microssilica na composição do refratário, F1 e F2 resultou em uma diminuição nas propriedades tecnológicas, isso pode ser explicado por uma competição entre as partículas de zircônia e Partículas microssilica nos espaços vazios, como a formação de fase vítrea foi pouca há uma possibilidade das partículas não se arranjam além que na presença de pouca ou nenhuma formação de fase vítrea se têm uma microestrutura bimodal, onde que as partículas se concentram em determinados pontos da microestrutura.

No que diz respeito ao ensaio de choque térmico percebeu-se que a adição de microssilica desde pequenas quantidades foi benéfica, de 15 corpos de provas ensaiados, apenas 1 corpo de prova da formulação 0, formulação esta sem microssilica, apresentou falha catastrófica, comprovando assim o aumento da resistência ao choque térmico com a formação da fase vítrea.

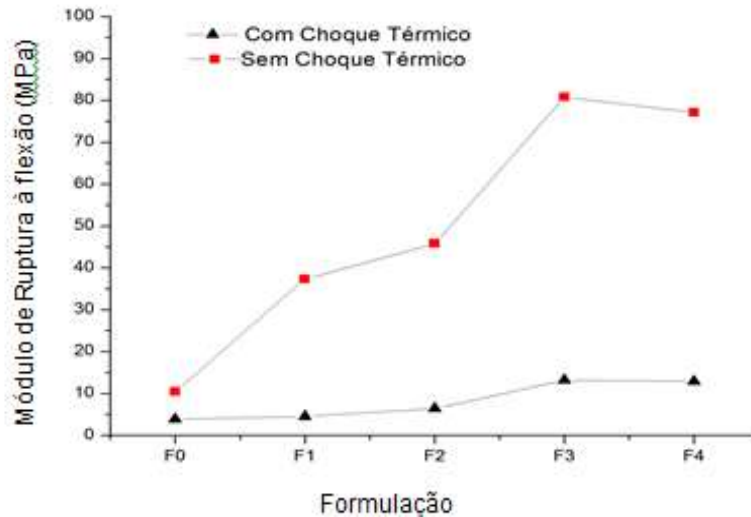


Figura 1. Resultados para módulo de ruptura à flexão em 3 pontos com e sem choque térmico.

A Figura 1 demonstra a comparação entre formulações com e sem o choque térmico em relação à resistência mecânica, a partir dos ensaios de flexão em 3 pontos.

Analisando a Figura 1 pode-se inferir que a mesma está condizente com a literatura, pois embora tenha ocorrido uma diminuição do módulo de ruptura nos corpos de prova após o choque térmico, contudo, houve um aumento na resistência com o aumento do teor de microssílica. A formação da fase mulita com a adição de microssílica é responsável pelo aumento da resistência mecânica, bem como da resistência ao choque térmico. Ainda na Figura 1 percebe-se o aumento da resistência mecânica com a adição de microssílica, onde para a formulação 0 que passou pelo choque térmico, se tinha um módulo de ruptura de 3,8 MPa, já para a formulação 3 que foi a que apresentou um maior módulo de ruptura, teve-se uma resistência de cerca de 13,6 MPa, ou seja, se teve um aumento de mais de 3 vezes de resistência mecânica. Tal fato confirma a importância da microssílica, pois a mesma promove uma maior coesão entre as partículas de alumina e possibilita o ganho na resistência mecânica mesmo com uma porosidade relativamente alta.

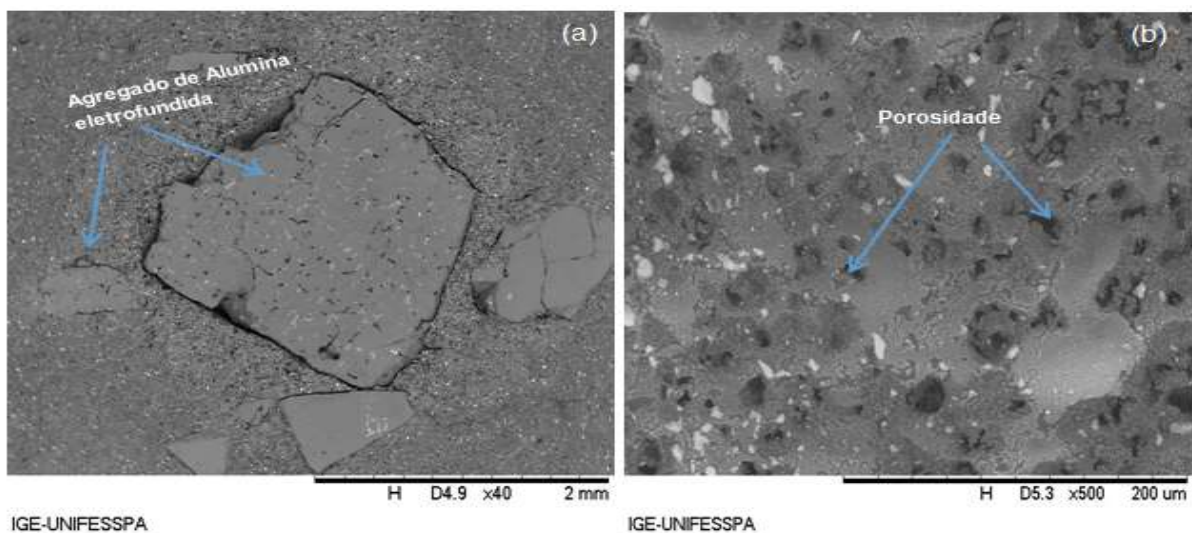


Figura 2. (a) Agregado de alumina eletrofundida na fle(b) porosidade na matriz.

Na Figura 2 nota-se o agregado de alumina eletrofundida, onde se percebe claramente a falta de interação do mesmo com a matriz, onde esta falta de interação pode ser oriunda da competição entre fase mulita presente na matriz e alumina presente no agregado. É notório também vários pontos de segregação de zircônia, inclusive no agregado (A). Na Figura B tem-se uma microestrutura com porosidade, esta pode ter sido proveniente de formação de aglomerados durante o processamento, bem como uma secagem não adequada, o que pode ter ocasionado uma sinterização não eficaz.

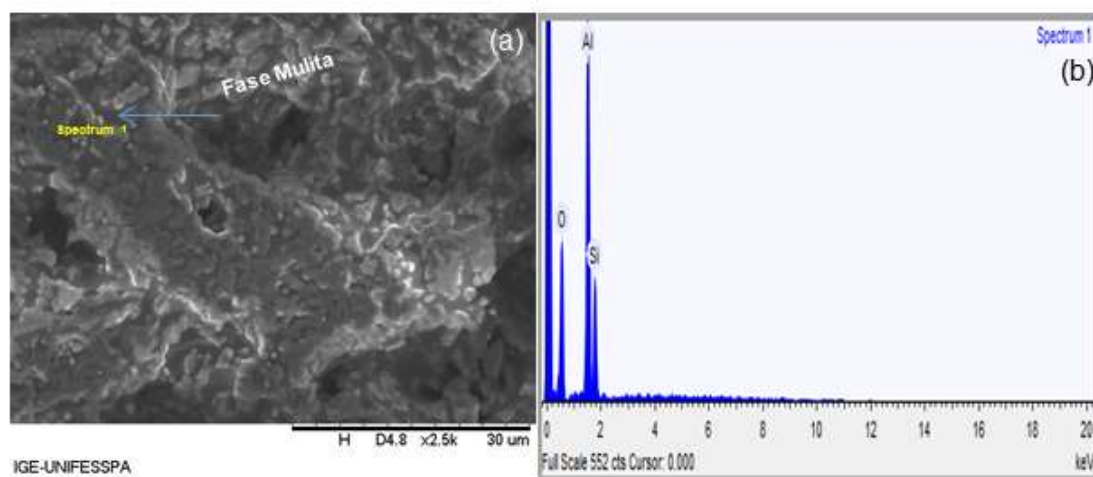


Figura 3. (a) Fase vítrea formada a partir da microssílica em F3 e
(b) resultado da análise por EDS para F3 para amostras sinterizada a 1600 °C.

Na Figura 3 verifica-se a formação da fase mulita (a) onde os grãos da microestrutura estão envolvidos por essa fase. Percebe-se também uma dispersão homogênea da zircônia, além da quantidade pequena de poros. A formação de fase vítrea aumenta o desempenho sobremaneira dos corpos refratários. A análise por energia dispersiva de raios X (EDS) nessa região corroborou com os resultados obtidos, apontando a presença de mulita, conforme os picos da Figura 3(b).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A concentração de mulita foi mais apreciável nas formulações com maior teor de microssílica. A formação da mulita nos refratários deste trabalho foi determinante para bons resultados quanto às propriedades tecnológicas, resistência mecânica e resistência ao choque térmico, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica. Na formulação F4 obteve-se uma grande formação de fase vítrea, que torna a densificação do refratário ainda melhor, o que explica valores tão baixos de absorção de água, além de que a porosidade aparente. Como nesta formulação houve uma maior quantidade de fase mulita formada, teve o aumento da interligação entre os grãos, o que ocasionou uma microestrutura mais coesa, de menor densidade. Vale ressaltar que a presença do agregado de alumina foi prejudicial ao refratário, devido a sua granulometria grosseira e diferença de expansão térmica, o que ocasionou trincas excessivas. O fato do mesmo ser de alumina pode ter gerado uma competição entre a matriz, o que ocasionou a formação das trincas, acarretando assim uma diminuição nas propriedades mecânicas do mesmo, mas pode melhorar a resistência ao choque térmico.

REFERÊNCIAS

- [1] MELO, F.C.L. Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, São Carlos, 1989, 82 p.
- [2] SAKO, E.Y.; PANDOLFELLI, V.C. A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. *Cerâmica*, 60 (2014) 127-143.
- [3] FERRARI, C.R.; RODRIGUES, J.A. Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais. *Cerâmica*, 46, (2000) 298-317.
- [4] MARINHO, A.R.O.; RABELO, A.A. Avaliação das propriedades tecnológicas de refratários dos sistemas sistemas alumina-zircônia e alumina-zircônia-sílica. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, 2014.
- [5] FERREIRA, L.L.H.C. Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/USP, São Paulo, 2006. 192 p.